

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-271782

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月26日

B 41 M 5/00
B 32 B 5/18
7/02B-6906-2H
7199-4F
6804-4F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 被記録材およびそれを用いた記録方法

⑮ 特 願 昭61-114830

⑯ 出 願 昭61(1986)5月21日

⑰ 発 明 者 日 隈 昌 彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 諸 星 直 哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 勝 廣

明 細 書

1. 発明の名称

被記録材およびそれを用いた記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) インク輸送層とインク保持層とを有し、且つインク輸送層が縦方向に連通した無数の微細孔を有することを特徴とする被記録材。

(2) インク輸送層とインク保持層とが基材上に積層されている特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(3) インク輸送層が、疎水性樹脂から形成されている特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(4) インク輸送層が親水性且つ水不溶性樹脂から形成されている特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(5) 基材が透光性である特許請求の範囲第(2)項に記載の被記録材。

(6) インク保持層が非多孔質である特許請求の

範囲第(1)項に記載の被記録材。

(7) インク保持層が水溶性乃至親水性ポリマーを主体として構成される特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(8) インク輸送層が光拡散性であり、インク保持層がインク輸送層よりも光透過性である特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(9) インク保持層がインク輸送層よりインク吸収力が強い特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(10) インク輸送層とインク保持層とを有する被記録材に、インクを以って記録を行う記録方法であって、被記録材のインク輸送層が縦方向に連通した無数の微細孔を有していることを特徴とする記録方法。

(11) 記録後、インク輸送層の表面微細孔を閉塞する特許請求の範囲第(10)項に記載の記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、フェルトペン、万年筆、ペンプロッター、インクジェット記録装置等、インクを用いた記録方法に好適な被記録材、とりわけインクの吸収性と記録画像の色彩性、耐候性、保存性等に優れた被記録材およびこのような高画質記録画像を得るための記録方法に関する。

(従来の技術)

従来、インクを用いた記録方法、例えば、万年筆、フェルトペン、ボールペン等による筆記、ペンプロッター、インクジェット記録装置等による記録に用いられる被記録材としては、上質紙、ボンド紙、筆記用紙等の一般紙あるいはアート紙、キャストコート紙等のコート紙が挙げられる。

しかし、近年、インクジェット記録装置やペンプロッター等の記録機器の発達に伴い、前述した従来の被記録材では充分な記録特性が得られていない。

すなわち、上記の如き近年の記録方法では、従来とは比較にならない程の高速記録と多色記録が行われるため、従来の被記録材では、インクの吸

いう)をできるだけ吸収層表面に残留せしめる構成をとっており、画像の耐水性や耐摩擦性等の耐久性や保存性に劣ると云う欠点がある。

このような問題を解決する方法としては、例えば特開昭58-136480号公報に開示の記録用媒体が知られている。この記録用媒体は、支持体上に少なくとも一層の白色度の高いインク受理層を設けたものであり、形成された画像は支持体側から観察するものである。この方式では観察面における耐水性等の各種性能は十分に解決されているが、インク受理層の白度を高めるために多量の顔料を使用しており、その結果白度は高いものの、付着されたインクが顔料により吸着され、インク受理層と支持体との界面に達するインクの量が少なくなるため、観察面における画像濃度を十分に高くすることができず、また色彩性や解像度等も劣るという欠点がある。

更に、顔料を主成分とするインク受容層が、直接支持体に隣接しているために、インクおよび染料は、インク受容層の細孔内に保持されるにとど

まり、同一箇所に複数のインクが付着した際の発色性、色彩性等が満足すべきレベルまで到達していない。

これらの問題点を解決するために、インクジェット用紙に代表されるような多孔質のインク吸収層を基材表面に有するコート紙が考案されている。例えば、特開昭60-214989号公報には、多孔質インク吸収性樹脂層を基材上に設けてなるシートが記載されている。

このインク吸収層は、多孔質であり、内部に細孔や亀裂を含んでいるため、インク吸収速度が向上するというものである。

このように、多孔質インク吸収層を設けることにより、ある程度、インク吸収性を高めることは可能であるが、吸収層が多孔質であるがため、被記録材が光拡散性を有し、鮮明で光学濃度の高い記録画像および光沢のある記録画像が得られない。

また、インクの記録面から記録画像を観察するため、記録剤(染料または顔料、以下単に染料と

まり、記録後の記録媒体に水滴が付着したり、水中に浸漬することによりインクおよび染料が溶出し、極めて耐水性に劣るという欠点がある。

また、最近では、インクジェット記録装置、ペンプロッター等を用いた記録の高速化、高品位化が進むにつれて、被記録材に対しても飛躍的な記録性能を有するものが要求されている。

すなわち、インクの吸収性、染料の発色性、記録画像の耐候性、解像度、色彩性、記録画像濃度、保存性あるいは光沢等の記録性能のすべてにおいて、従来よりも格段に優れた被記録材が必要になってきた。

本発明者は、上記の如き被記録材を提供すべく研究の結果、インク輸送層とインク保持層を有し、記録面と画像観察面が表裏の関係にある特定の構成の被記録材を以前に提案した。

しかしながら、これら先行発明の被記録材においては、形成されたインク輸送層のインク吸収性、強度、インク保持層との関係、形成される画

像品質との関係等の種々の要求性能の相関が明らかでなく、ある種の性能の向上を図ると他の性能が低下する等の問題が生じた。例えば、インク吸収性を向上させるべく粒子と結着剤とからなるインク輸送層を多量の粒子を使用して空隙率を高めると、付与されたインクがインク保持層にまで到達しにくくなり、画像濃度が低下したり、膜強度が低下したりする等の問題が生じ、また粒子の使用量を少なくするとインクの連通孔が不十分となり、インク吸収性が低下する等の問題が生じ、更にインク輸送層の膜厚を厚くすると、画像濃度が低下したり、薄すぎると解像度が低下したりする等の種々の問題が生じた。

従って、前記の如き被記録材については、記録時には優れたインク吸収性、耐ブロッキング性等を示し、記録後には、優れた色彩性、高い画像濃度、解像性、耐水性、耐候性、保存性等の画像品質を有する画像が提供できる被記録材が要望されている。

(発明の解決しようとする問題点)

ることを特徴とする記録方法である。

(作 用)

本発明の被記録材は、記録面と観察面が同一である従来の被記録材とは異なり、記録面と観察面とが表裏関係にあり、且つそのインク輸送層に対し縦方向に連通した無数の微細孔を有していることを主たる特徴としている。

すなわち、本発明の被記録材は、基本的にはインク付与側にインク輸送層を有し、それに隣接してインク保持層を備えたものである。

本発明を第1に特徴づけるインク輸送層は通液性を有し、付着したインクをそれによって殆ど染色されることなく速やかに吸収、透過せしめる機能を有し、一方、インク保持層は、前記インク輸送層から移行してきたインクもしくは染料を吸収、保持する機能を有するものである。

この際、インク輸送層は、インク中の液媒体に対して親和性が高いが、染料に対しては、逆に親和性が低いものである。

従って、インク輸送層は、インク中の液媒体に

しかし、これらすべての記録特性を同時に満足する被記録材は未だ得られていないのが現状である。

そこで、本発明の目的は、表面に適度の光沢を有し、光学濃度、解像度等に優れた記録画像が得られる被記録材を提供することにある。

更に本発明の目的は、耐水性、耐摩耗性、耐候性、色彩性、視感等に優れた記録画像の得られる被記録材を提供することにある。

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、第一の本発明は、インク輸送層とインク保持層とを有し、且つインク輸送層が縦方向に連通した無数の微細孔を有することの特徴とする被記録材である。

更に第2の本発明は、インク輸送層とインク保持層とを有する被記録材に、インクを以て記録を行う記録方法であって、被記録材のインク輸送層が縦方向に連通した無数の微細孔を有してい

対しては、濡れ、浸透、拡散等の特性を持ち、染料に対しては、吸着、浸透、反応等の特性を持たない材料を選択して構成されなければならない。

本発明を第2に特徴づけるインク保持層は、インク輸送層に一時的に吸収されたインクを安定的に吸収、捕捉するため、インクに対する吸収力がインク輸送層よりも強くなければならない。

従って、インク保持層は、インク中の液媒体に対すると同様に、染料に対しても高い親和性を有していなければならない。

本発明を第3に特徴づける点は、上記の如き構成の被記録材のインク輸送層を微細多孔質に形成し、且つそれらの微細孔の連通方向を実質的の縦方向に形成した点である。

すなわち、本願出願人による前記先行発明においては、インク輸送層を主として粒子と結着剤とから多孔質に形成していたが、このようにして形成される孔は、ランダムな方向に広がった連通孔であるために、その表面にインクが付与される

と、特に付与されるインク量が多い場合には、インク輸送層においてインクの横方向への拡がりが激しく、その結果インク保持層に形成されるドットも過度に大きくなり、形成される画像の濃度が低下したり、解像度が低下することも生じた。

このような欠点は、インク輸送層中に形成される微細孔の連通方向を実質的に縦方向とする本発明によって十分に解決され、高い濃度と解像度を有する画像が形成される。

以下、好ましい実施態様に基づき、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の被記録材は、支持体としての基材と、該基材上に形成された実質的にインクあるいは染料を吸収、捕捉するインク保持層と、インク保持層上に形成され、インクを直接受容し、通液性を有し、実質的に染料が残留しないインク輸送層より構成される。

但し、インク輸送層またはインク保持層が基材としての機能を兼備するものである場合には、基材は必ずしも必要ではない。

ることによって、被記録材の画像観察面に耐水性や耐摩耗性等も付与することもできる。

本発明の被記録材を構成するインク輸送層は、通液性を但し且つその連通方向がインク輸送層の面に対して実質的に縦方向である微細孔を形成することが必要である。

本発明で言う通液性とは、インクを速やかに通過させ、インク輸送層内にインク中の染料を実質的に残留せしめない性質を言う。またインク輸送層の面に対して実質的に縦方向の微細孔とは、孔の連通方向が垂直である場合は勿論であるが、インク輸送層の面に付与されるインクは、付与された瞬間は衝撃力によりツブれてインク滴が拡大するが、この拡大されたインクが吸収される時点においてはそのドット径が5倍以上には拡大しない程度の縦方向の連通孔を云うものである。

また、前述したように、本発明の被記録材により得られる画像をインク付与面とは反対の側から観察する場合には、インク輸送層が光拡散性を有することが好ましい。

本発明に用いる基材としては、従来公知のものがいずれも使用でき、具体的には、ポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、セロハン、セルロイド、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂等のプラスチックフィルム、板あるいはガラス板等が挙げられる。これらの基材の厚みはいずれでもよいが、一般的には、 $1\mu\text{m}$ 乃至 $5,000\mu\text{m}$ 程度である。

尚、前述したとおり、本発明の被記録材により得られる画像は、主としてインク保持層において形成されているので、インク輸送層が非透光性であるときは、基材を透光性を有するものとして、基材側から画像の観察を行うことができる。

また、使用する基材はいかなる加工を施してもよく、例えば、基材に所望の模様や過度のグロスや絹目模様を施すことが可能である。更に、基材として耐水性や耐摩耗性等を有するものを選択す

上記の特性を満足するためのインク輸送層は、種々の材料および方法によって形成することができる。材料としては、被膜形成性の疎水性樹脂、親水性且つ水不溶性の樹脂あるいは水溶性樹脂あるいはこれらの混合物のいずれもが使用できる。(A)疎水性の樹脂を使用する場合には、インクとしては一般に水性インクが使用されることが多いので、このような水性インクを吸収保持したり、あるいはインク中の材料を吸着せずにインクを良好にインク保持層に輸送できるので、本発明の目的に好ましいインク輸送層が形成できる。但し、疎水性が非常に高い樹脂は水性インクに対する濡れが不十分であるので、このような場合には適当な界面活性剤を使用したり、あるいは記録に使用するインク中に界面活性剤を含有させておくことが好ましい。

多孔層の形成方法としては、好ましい方法としては、

(1)樹脂を水と混和性のある有機溶剤、例えば、アルコール、アセトン、テトラヒドロフラ

ン、ジメチルホルムアミド等に溶解し、この溶液を後述のインク保持層の形成方法で説明する任意の塗布方法により、所望の塗布量で基材表面に塗布し、次いで、水により処理して樹脂をゲル化させ、且つ上記有機溶剤を抽出して、樹脂層内に連通孔を形成する方法。

(2) 樹脂溶液中に水溶性材料、例えば、水溶性無機塩を溶解または微細に分散させておいて、この溶液または分散液を基材に塗布および乾燥させ、樹脂層を形成後、水により水溶性材料を抽出して連通孔を形成する方法。

(3) 前記樹脂の有機溶剤(低沸点溶剤)溶液または分散液に界面活性剤を添加し、次いで適量の水を加えて、十分に乳化させてW/O型エマルジョンを形成し、これを基材に塗布後、水と有機溶剤を選択的に蒸発させて、連通孔を形成する方法。

(4) 前記樹脂の水中エマルジョンを形成し、これを機械的に発泡させ、この発泡体を基材に塗布し、次いで発泡体を融着させない条件で乾燥して

連通孔を形成する方法。

等が挙げられる。このような方法は合成皮革や皮革の技術分野において、公知であるので、具体的な条件はこれら他分野の公知の方法の条件に準ずればよい。

以上の如き方法によれば、多孔層の形成に際して、液膜中から有機溶剤、水、あるいは水溶性物質が抜け出ることにより、多孔層が形成されるため、形成される多孔層はいずれも連通孔であり、且ついずれの連通孔もインク輸送層の面に対して縦方向となっており、本発明の所望の作用効果を奏することができる。

上記方法で使用される疎水性の樹脂としては、例えば、アイオノマー、AAS、AES、AS、ABS、ACS、MBS、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩素化塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニロン、ポリブタジエン、フッ素系樹脂、ポリアセタール、ポ

リアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリパラメチルスチレン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリメタクリル、メチルペンテンポリマー、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリビニルエステル、フェノール樹脂、不飽和ポリエステルフラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ユリア樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、ポリプロピオン酸ビニル、ポリエチレンオキサ이드、ポリテルペン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、マレイン酸樹脂、レゾルシノール樹脂、セロハン、カルボキシビニルポリマー、アセテートプラスチック、シリコン樹脂、酢酸セルロース、セルロース、セルロース誘導体、ポリグ

ルタミン酸、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリブテン、石油樹脂、DCPD、低分子量ポリスチレン、ポリヒドロキシポリオレフィン、SBR、BR、IR、EPM・EPDM、NBR、クロロブレンゴム、IIR、ウレタンゴム、シリコンゴム、多硫化ゴム、高飽和型ニトリル系ゴム、フッ素ゴム、四フッ化エチレン・プロピレンゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エビクロロヒドリンゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合ゴム、エチレン-アクリル共重合ゴム、液状ゴム、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、ノルボルネンゴム、熱可塑性エラストマー等の樹脂、それらのエマルジョンやサスペンションのうち少なくとも一種が所望により使用される。

(B) インク輸送層を親水性且つ水不溶性の樹脂から形成する場合には、上記と全く同一の方法が使用でき、このような方法で形成したインク輸送層は上記(A)の方法におけると同様に縦方向の

連通微細孔を有している。この場合におけるインク輸送層は、上記(A)の場合と異なり、インク輸送層自体が親水性であるので、付与されるインクに対して優れた濡れ性を有するため、必ずしも界面活性剤を併用する必要はない。また、適度なインクに対する濡れ性ととも、インクに対する吸収性(樹脂自体の吸収性)が低く且つ染料の吸着性も低いので本発明の目的に最も適当なインク輸送層が形成される。

以上の如き親水性且つ水不溶性の樹脂としては、前記疎水性樹脂を適当な方法(例えば、親水性モノマーとの共重合、親水性モノマー等のグラフト、樹脂中の例えばエステル基、アミド基、ニトリル基等の加水分解)により、水溶性に至らない程度に親水性処理したものが使用でき、また後述の如き水溶性樹脂の物理的あるいは化学的架橋あるいはその他の手段によって水不溶性化したものも使用でき、更に極性の異なるポリマーから得られるポリマーコンプレックス等も有効に使用することができる。

料、例えば、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナ、合成シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、クレイ、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、サチンホワイト、酸化ケイ素、リトポン等を添加してもよい。

更に、インク輸送層としての前記機能を向上させるために、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、前記疎水性樹脂の粒子、界面活性剤、浸透剤、蛍光染料、着色剤等をインク輸送層に添加してもよい。

インク輸送層の厚さは、インク滴量にも依存するが、好ましくは1乃至200 μ mであり、より好適には3乃至80 μ mである。

次に、インクまたは染料を実質的に捕捉する多孔質のインク保持層は、インク輸送層を通過してきたインク中の染料を吸収、捕捉し、実質的に恒久保持するものである。

インク保持層は、インク輸送層よりもインクの

(C)インク輸送層の形成に水溶性ポリマーを使用する場合には、前記(A)におけると逆の方法、例えば、(1)水溶性樹脂の水溶液を基材に塗布後、水と混和のある有機溶剤によりゲル化をさせるとともに水を抽出する方法、(2)水溶性樹脂溶液中に有機溶剤可溶性の材料を溶解または分散させ被膜を形成後可溶性材料を有機溶剤で抽出させる方法等によって形成することができる。更に別の方法として特開昭60-13768号公報に開示の方法も利用できる。

以上の如き方法で使用する水溶性樹脂としては、後述のインク保持層の形成に使用する如き水溶性樹脂が使用でき、インクに対する吸収性や染料吸着性の低い材料を選択することが望ましい。

以上の如くして形成されるインク輸送層は、微細孔によって白色不透明であり、画像形成後は画像の良好なバックグラウンドとなるが、インク輸送層の白色度を更に高めるために、インク輸送層のインク透過性を妨げない程度に白色の無機顔

吸収力が強いことが必要である。これは、インク保持層の吸収力が、インク輸送層の吸収力よりも弱い場合、インク輸送層表面に付与されたインクが、インク輸送層内を通過し、そのインクの先端がインク保持層に到達した際に、インク輸送層中にインクが滞留することにより、インク輸送層とインク保持層の界面でインクがインク輸送層内を必要以上に横方向に浸透、拡散していくことになる。その結果、記録画像の解像力が低下し、高品質の記録画像を形成しえなくなるからである。

また、前述のように、記録画像を記録面と反対側から観察する場合には、インク保持層は光透過性であることが好ましい。

上記の要求を満足するインク保持層は、染料を吸着する光透過性樹脂および/またはインクに対して溶解性、膨潤性を有する光透過性樹脂により構成されることが好ましい。

例えば、染料としては酸性染料または直接染料を含有する水性インクを用いた場合、インク保持層は、上記染料に対して吸着性を有する樹脂、例

えば、水系インクに対して膨潤性を有する水溶性乃至親水性ポリマーにより構成されるのが好ましい。尚、インク保持層を構成する材料は、インクを吸収、捕捉する機能を有し、非多孔質層を形成し、透光性を有するものであれば特に限定されるものではない。

インク保持層の厚さは、インクを吸収、捕捉するのに十分であればよく、インク滴量によっても異なるが、好ましくは1乃至50 μ mであり、より好適には3乃至20 μ mである。

尚、インク保持層を構成する材料は、水性インクを吸収し、インク中の染料を保持できる材料であればいずれの材料でもよいが、インクが主として水性インクであるところから水溶性乃至親水性ポリマーから形成するのが好ましい。このような水溶性乃至親水性のポリマーとしては、例えば、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、カチオンでんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアミ

ド、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリフェニルアセトアセター、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、四級化ポリビニルピロリドン、ポリビニルリジリウムハライド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、イオン変性ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリアクリル酸ソーダ等の合成樹脂、好ましくはこれらのポリマーを架橋処理して水不溶性にした親水性ポリマー、2種以上のポリマーからなる親水性且つ水不溶性のポリマーコンプレックス、親水性セグメントを有する親水性且つ水不溶性のポリマー等が挙げられる。

基材上にインク保持層を形成する方法としては、上記で好適に挙げた材料を適当な溶剤に溶解または分散させて塗工液を調製し、該塗工液を、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、スプレーコーティング法、エアナイフコーティング法等の公知の方法により基材上に塗工し、その後速やかに乾燥させる方法が好まし

く、前記の材料をホットメルトコーティング法あるいは前記の材料から一旦、単独のシートを形成しておき、該シートを基材にラミネートする如き方法でもよい。

但し、基材上にインク保持層を設ける際には、例えばアンカーコート層を形成する等の方法で基材とインク保持層との密着を強固にし、空間をなくするのが好ましい。

基材とインク保持層との間に空間が存在すると、記録画像の観察表面が乱反射し、実質的に画像光学濃度を下げることになるので好ましくない。

本発明の被記録材を用いて画像を記録する手段としては、万年筆、ボールペン、フェルトペン、ペンプロッター、インクミスト、インクジェット、各種の印刷等、記録剤を含有するインクを用いた記録器具および記録装置が挙げられる。

画像記録の高速性の観点から、インクジェット記録装置やペンプロッターが好適である。

本発明の記録方法に用いるインクは、従来公知

の水系および/または油系のインクを用いることができるが、インク輸送層に速やかに浸透し、インク保持層で速やかに吸収、捕捉させるためには、インクの粘度が500cps以下であることが必要である。好ましくは、粘度が100cps以下、好適には50cps以下である。

また、火気に対する安全性や環境に対する耐汚染性等を考慮すれば、水系のインクが好ましい。

インクに含有せしめる記録剤としては、従来公知の染料、顔料等の着色剤および/または発色性を有する材料を用いることができる。例えば、インクジェット記録に用いられる記録剤としては、直接染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等に代表される水溶性染料が好ましい。

本発明の記録方法において、記録面と観察面が表裏関係にあるため、文字を印字する場合には、従来とは異なり、逆文字を印字できるような装置を用いる必要がある。しかしながら、本発明の被記録材は記録後加熱によって、インク輸送層を透

明化することもでき、このような場合には、記録面も同時に観察面とすることができる。従って、このような場合には、文字等を通常の状態記録してもよい。

以上の如くして得られた記録画像は後述する通りの優れた画像品質を有するが、本発明の方法においては、更に記録面であったインク輸送層の表面を処理して、連通孔を閉塞することができる。連通孔を閉塞することによって、記録後の水分の膨脹や空気中のオゾンや酸素等による画像の退色や変色あるいは水によるにじみ等の問題発生を完全に防止できる。連通孔を閉塞する方法としては、樹脂溶液あるいは樹脂融液を塗布して乾燥させる方法、熱処理による方法等いずれの方法も利用できる。

(実施例)

以下、実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。尚、文中%または部とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

て、6分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物B

疎水性ポリウレタン樹脂(25%メチルエチルケトン溶液、クリスボン Exp S-363 大日本インキ化学工業製) 100部
ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(エマルゲン 810、花王製) 0.2部

このようにして本発明の白色の不透明な被記録材を得た。

実施例2

透光性基材として実施例1と同様のポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、この基材の表面に下記組成物Cを乾燥膜厚が5 μ mになるようにバーコーター法により塗工し、140℃、9分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物C

カチオン変性ポリビニルアルコール(PVA-C-318-2A、クラレ製、10%水溶液) 100部

実施例1

透光性基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100 μ m、Q-800、東レ製)を使用し、この基材上に下記組成物Aを乾燥膜厚が8 μ mになるようにバーコーター法により塗工し、140℃、10分乾燥炉内で乾燥した。

組成物A

カチオン変性ポリビニルアルコール(PVA-C-318-2A、クラレ製、10%水溶液) 50部
イソシアネート基を有する水溶性ポリエステル系ポリウレタン樹脂(エラストロン E-37 第一工業製薬製、25%水溶液) 2.5部
触媒(エラストロン キャタリスト32、第一工業製) 0.2部
更に、その上に下記組成物Bを乾燥膜厚が20 μ mとなるようにバーコーターにより塗工し、30℃の水中をゆっくりと通過させて、有機溶剤を十分に抽出させてから引き上げ、次いで、95

イソシアネート化合物(エラストロン C-9 第一工業製、10%水溶液) 20部
スチレン-アクリル酸共重合物(オキシラック SH-2100 日本触媒化学製、10%アルカリ水溶液) 10部
更にその上に下記組成物Dを乾燥膜厚が20 μ mとなるようにバーコーター法により塗工し、40℃の水中をゆっくりと通過させ、有機溶剤を十分に抽出させてから引き上げ、次いで130℃、3分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物D

親水性且つ水不溶性ポリウレタン樹脂(25%ジメチルホルメアミド・メチルエチルケトン3:1溶液、製) 50部
ポリメタクリレート樹脂(マイクロスフェア M、松本油脂製薬製、平均粒径10 μ m) 20部
ソジウムジオクチルスルホサキシネート(ベレックスOT-P、花王製、固形分70%)

0.15部

メチルエチルケトン

40部

このようにして得られた本発明の被記録材は白色の不透明なものであった。

実施例3

透光性基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100 μ m、Q-77、東レ製)を用い、この基材上に下記組成物Aを乾燥膜厚が10 μ mになるようにバーコーター法により塗工し、100℃、12分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物E

樹型ポリマー(25%メチルセロソルブ溶液)

60部

メチルビニルエーテル/無水マレイン酸

モノエチルエステル(Gantrez ES-425

GAF製 10%水/エタノール溶液)

40部

疎水性ポリウレタン樹脂(25%メチル

エチルケトン溶液、クリスボン Exp S-

363 大日本インキ化学工業製)

100部

顔料(酸化チタン)

0.2部

な被記録材を得た。

比較例1~3

実施例1~3において水処理を使用しないことを除いて比較用の被記録材を得た。

実施例4および比較例4

上記実施例および比較例の各々の被記録材に対して下記4種のインクを用いて、発熱抵抗体でバブル(泡)を発生させ、その圧力でインクを吐出させるオンデマンド型インクジェット記録ヘッドを有する記録装置を使用して各々インクジェット記録を実施した。使用した4種のインクの組成を、下記に示す。このようにして得られた記録物に対して本発明の目的に充分適合したものであるかどうかを以下の方法に従って試験し、評価した。評価結果は後記第1表に示す。

黄インク(組成)

C.I.アシッドイエロー23

2部

ジエチレングリコール

15部

水

85部

赤インク(組成)

尚、上記樹型ポリマーは、主鎖(2-ヒドロキシエチルメタクリレート64部とジメチルアクリルアミド16部とのコポリマー)80部に対し、20部のメチルメタクリレートマクロマーをグラフト重合したものである。

更にその上に下記組成物Fを乾燥膜厚が20 μ mとなるようにバーコーターにより塗工し、80℃の水中をゆっくりと通過させて、炭酸ナトリウムを十分に抽出させ、次いで120℃、5分間乾燥炉内で乾燥した。

組成物F

熱可塑性エラストマー樹脂(ケミパール

A-100、三井石油化学工業製、20%

ジメチルホルムアミド溶液)

100部

アイオノマー樹脂(ケミパールSA-100

三井石油化学工業製、固形分35%)

10部

ポリオキシエチレン(エマルゲン A-500

花王製)

0.2部

微粉砕硫酸ナトリウム

15部

このようにして得られた本発明の白色の不透明

C.I.アシッドレッド92

2部

ジエチレングリコール

15部

水

85部

黄インク(組成)

C.I.ダイレクトブルーB6

2部

ジエチレングリコール

15部

水

85部

黒インク(組成)

C.I.ダイレクトブラック19

2部

ジエチレングリコール

15部

水

85部

(1) インク吸収性は、インクジェット記録後、記録物を室温下で放置し、記録部に指で触れてもインクが指に付着せずに充分乾燥定着するまでの時間を測定した。

(2) 画像光学濃度(O. D.)はマクベス濃度計TR524を用いて黒インク記録部につき画像観察面側(A)と記録面(B)から測定した。

(3) 画像の色彩鮮明性は、記録剤の発色性と適度な解像性に起因するところが大きく、ここでは

目視により一番優れているものを◎として、以下○、△、×の4段階の評価を行った。

(4) 画像の解像性は、記録画像のドット径を画像観察側から実体顕微鏡により測定し、これをインク滴径で除して8以下のものを○、8以上のものを×とした。

以上の結果から総合評価を行った。その結果を第1表に示す。

尚、総合評価においては、インクの吸収が速やかであり、インクジェット記録適性に優れ、且つ画像観察面の光沢性および画像の鮮明性、解像性の良好なものを○、インクジェット適性、画像観察面の光沢、解像性のうち、1つでも不十分なものがあるものを×とした。

(効 果)

以上のように構成される本発明の被記録材は、一般の紙のように、インクを以って記録した面から記録画像を観察することが不可能ではないが、記録面とは反対側の面、すなわちインク保持層または基材側から記録画像を観察することにより、

録画像の光学濃度、記録画像作成時の操作性の面で格段に優れたものである。

(以 下 余 白)

従来では得られなかった優れた効果を有している。

すなわち、記録面となるインク輸送層が連通多孔性で通液性を有し、且つそれらの微細孔の連通方向が、インク輸送層面に対して縦方向に形成されているので、インクの吸収性が良好で且つインクが横方向ににじむ程度が少ないため、インク保持層に形成された記録画像の画像濃度および解像性が向上し、高品質の画像を提供することができる。

また、記録面であるインク輸送層は、縦方向の無数の連通孔を有するため、水不溶性の樹脂からも形成できるので、非常に高い耐水性の画像が形成できる。

更に、基材として透光性基材を用いた場合には、基材が光透過性を有することに基づく前記の効果に加えて、記録画像に光沢、耐水性、耐候性、耐摩耗性が付与される。

本発明の被記録材は、記録画像表面に透光性フィルムをラミネートする従来の方法に比して、記

第 1 表

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | |
|--------|-------|------|------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| インク吸収性 | 1秒 | 同左 | 同左 | 30秒間 | 30秒間 | 30秒間 |
| 画像光学濃度 | | | | | | |
| (A) | 1.45 | 1.43 | 1.46 | 0.10 | 0.10 | 0.12 |
| (B) | 0.65 | 0.63 | 0.67 | 0.65 | 0.63 | 0.67 |
| 色彩鮮明性 | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × |
| 解 像 性 | ○ | ○ | ○ | × | × | × |
| 総合評価 | ○ | ○ | ○ | × | × | × |

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉 田 勝 広